

**Б. І. Бондаренко, В. М. Соколов, В. П. Якубовський, Г. Д. Юрченко,
В. К. Безуглий, В. Л. Головченко**

Інститут газу НАН України, Київ

УТИЛІЗАЦІЯ ХРОМОНІКЕЛЕВИХ ВІДХОДІВ — ШЛЯХ ДО БЕЗПЕЧНОГО ДОВКІЛЛЯ

Анотація: Вивчалися умови утворення і властивості пилоподібних відходів металургійної та хімічної промисловості, що містять нікель. Дана оцінка екологічному впливу пірометалургійної переробки відходів та описані шляхи його ліквідації. Наведені різні методи згрудкування пилу з утворенням котунів. Для оцінки впливу процесу утилізації відходів на навколишнє середовище проведено термоміхмічний аналіз процесу з використанням програми математичного моделювання GaS. Показано шлях зменшення концентрацій оксидів вуглецю та азоту у викидних газах.

Ключові слова: пилоподібні нікельвмісні відходи, котуни, феронікель, пірометалургійна обробка.

1. ВСТУП

Здоров'я людини значною мірою залежить від чистоти довкілля, тому рішучі заходи по знешкодженню звалищ небезпечних відходів, які знаходяться на території України, є необхідними.

Зважаючи на цю проблему, Інститут газу НАНУ (координуюча організація) спільно з Фізико-технологічним інститутом металів та сплавів (ФТІМС) НАНУ та Інститутом чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАНУ згідно з Програмою співробітництва Національної академії наук і Науково-технологічного центру в Україні виконує інноваційний проект № 3897 "Ліквідація екологічно небезпечних дрібних відходів, що містять хром і нікель, шляхом їх обробки чорновим феронікелем". Початок виконання проекту 01.12.2005. Тривалість проекту 2 роки.

Кінцевою метою Проекту є створення технології утилізації екологічно небезпечних відходів, що містять нікель і хром, та створення

в результаті продукту, придатного як присадки в металургійному виробництві.

В Україні переважна частина пилоподібних відходів, що містять хром і нікель, утворюється при виробництві корозійностійких сталей. Встановлено, що вони містять біля 3 % нікелю і 10 % хрому. Процес знешкодження цих відходів одночасно може бути трансформований в процес одержання достатньо дефіцитних та дорогих хромонікелевих сплавів — модифікуючих чи легуючих елементів при виробництві чавунів та сталей.

Метою наших досліджень було також вивчення можливостей внутрішньозаводської переробки пилоподібних відходів Побузького феронікелевого комбінату (ПФК), зокрема:

- згрудкування пилу та шлаків різними методами (брикетування та обкочування з використанням в'язучих речовин без подальшого випалу); визначення придатності згрудкованої сировини для обробки рідким чорновим феронікелем;

– внутрішня виробнича переробка окислених пилоподібних відходів, які утворюються при операції випалу латеритових руд в барабанних печах ПФК та обробка попередньо згрудкованого пилу рідким чорновим феронікелем з високим вмістом С та Si.

Для переробки пилоподібних відходів, що містять Сг та Ni, за кордоном використовуються пірометалургійні методи, які потребують значних витрат енергії при виплавці в електропечах. В Україні подібні методи виробництва відсутні. Тому вкрай необхідна розробка нового, більш економічного підходу до переробки цих відходів.

З практики відомо, що капітальні витрати на згрудкування дрібних безвипальних котунів становлять третину капітальних витрат на розбудову фабрик обпальних котунів [1].

В Україні в результаті діяльності ПФК починаючи від 1972 року на звалищах під відкритим небом накопичилася велика кількість шламів, що містять лише 1,1 % Ni та 0,5 % Сг. Вони розмиваються дощами і можуть потрапити в ґрунтові води. На Заході економічно виправданими для переробки вважаються тверді відходи, котрі містять більше 1,3 % Ni та 5,0 % Сг. Тому очевидною

є потреба розробки способу знешкодження відходів, який забезпечив би утилізацію, збагачення та переробку їх в придатний для використання продукт.

2. ДОСЛІДЖЕННЯ ПО НАКОЧУВАННЮ ШИХТИ НА БАРАБАННОМУ ГРАНУЛЯТОРІ

Оскільки використання традиційних в'язучих речовин (бентоніт, вапно), які застосовуються при згрудкуванні залізородних матеріалів у металургійній промисловості без подальшого високотемпературного випалу не дало належного ефекту, нами були використані гідравлічні цементні в'язучі речовини: портландцемент різних марок, глиноземистий цемент в поєднанні з різними домішками (вапно, MgO, NaCl та ін.), а також рідке скло, сульфітно-спиртова барда та органічні в'язучі (карбоксилметилцелюлоза, поліакриламід).

Досліди по згрудкуванню пилу з ПФК з цементом підтвердили ефективність його використання. В ході досліджень були опрацьовані параметри та режими обкочування шихти з різними витратами цементу та домішок (вапна, рідкого скла, коксик). Результати досліджень наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Усереднені результати дослідів по накочуванню шихти на барабанному грануляторі

№ серії дослідів	Домішки в шихту, %				Міцність котунів ($\sigma_{ст}$, кг/кот. після сушки (твердіння), діб			Щільність пресовки, г/см ³
	Цемент	Вапно	Рідке скло	Коксик	1	3	7	
I	5	–	–	–	1,3	2,0	2,7	
II	10	–	–	–	10,3	11,7	17,0	1,38
III	10	5	–	–	9,6	11,7	–	1
IV	15	–	–	5	6,7	14,0	18,0	
V	20	–	–	–	8,3	10,0	13,3	1,35
VI	20	–	–	5	7,3	8,7	9,3	
VII	20		2,0	5,0	6,0	7,6	17,0	1,36
VIII	10+3*	–	–	–	10,2	14,0	17,0	
IX	10+3*	5	–	–	8,3	–	22,5	1,38

Примітка. * – новий спосіб подачі цементу

Аналіз даних табл. 1 показує, що міцність котунів зростає із збільшенням витрат цементу. Додавання до цементу вапна (5 %) практично не впливає на міцність котунів, а додавання в шихту коксиду приводить до зниження їх міцності.

На міцність котунів впливає тривалість їх сушіння (твердіння) на повітрі. Для повної гідратації цементу в котунах їх необхідно витримувати на повітрі від 3 до 14 діб в залежності від умов сушіння (температури і вологості повітря). Але міцність котунів, отриманих на барабані-грануляторі, недостатня для використання їх в руднотермічній печі.

Під час досліджень було запропоновано і випробувано новий спосіб подачі цементу в шихту, що накочується. На нього буде подано заявку на винахід. Як видно із таблиці (серії VIII і IX) таким способом з витратою 13 % цементу були отримані найбільш міцні котуни (22,5 кг/кот.), тобто їх міцність була вищою порівняно з котунами, що містять 20 % цементу, при традиційній подачі його в шихту. Отримані попередні результати нового способу свідчать про його перспективність. В подальшому будуть проведені спеціальні дослідження, спрямовані на зниження витрат цементу, і, як результат, на підвищення вмісту нікелю в кінцевому продукті.

На основі результатів досліджень *, проведених на ПФК, зі згрудкування шихти з пилу на барабанному грануляторі можна зробити такі висновки:

1. Використання традиційних для металургійної промисловості таких в'язучих речовин, як бентоніт, вапно, рідке скло, залістий цемент та ін. не є ефективним, оскільки не забезпечує отримання достатньо міцних котунів.
2. Застосування для згрудкування пилу гранулятора барабанного типу не забез-

печує отримання котунів близьких за розміром і достатньої міцності, якщо не проводити додаткового обпалювання.

3. Найбільш ефективним порівняно з традиційними в'язучими (бентоніт, вапно та ін.) при згрудкуванні пилу є портландцемент.
4. Вологість шихти з пилу для процесу накочування становить не менш 30–40 %.
5. Витрати цементу при накочуванні шихти з пилу необхідно підтримувати на рівні 5–10 %.

Автори розробляють новий спосіб подачі цементу у шихту в процесі її згрудкування, який дає можливість зменшити його витрати без помітного зниження міцності котунів.

Встановлено, що на якість котунів впливає режим їх сушіння (твердіння). Для отримання достатньо міцних котунів термін сушки повинен становити 3–14 діб в залежності від температури і вологості повітря, в якому котуни перебувають.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПО НАКОЧУВАННЮ ШИХТИ НА ТАРІЛКОВОМУ ГРАНУЛЯТОРІ

Практика роботи барабанного гранулятора на залізорудній шихті в металургійній промисловості виявила його недоліки, основним з яких є неможливість отримувати котуни заданого розміру. І хоча продуктивність барабанного гранулятора значно вища порівняно з тарілковим, в процесі отримання на ньому котунів залишається велика кількість необкатаної шихти та дрібних котунів. Це потребує використання контрольного грохоту для отримання котунів необхідного розміру. Тарілкові гранулятори легше піддаються регулюванню. Зміною кута нахилу тарілки можна підвищити якість котунів і продуктивність установки.

В лабораторії Інституту газу НАНУ всі подальші дослідження проводилися на тарілко-

* В дослідженнях брали участь Є.П. Покотило, О.М. Святенко, Д.І. Федоров.

Таблиця 2. Гранулометричний склад (%) пилу

Розмір частинок, мм	> 0,2	0,2–0,16	0,16–0,1	0,1–0,063	0,063–0,05	<0,05
Вміст частинок, %	31,8	35,6	29,5	2,74	0,5	0,7

му грануляторі. В дослідах використовували нову партію пилу з ПФК. Було визначено гранулометричний склад пилу методом просіювання його на ситах з комірками 0,2; 0,16; 0,1; 0,063 і 0,05 мм (табл. 2).

Досліди на тарілковому грануляторі показують, що процес накочування шихти проходить більш ефективно, ніж на барабанному. В ході досліджень відпрацьовували раціональні параметри та режими обкочування шихти. Для попереднього визначення кута нахилу та швидкості обертання тарілки були використані теоретичні дослідження [2] по згрудкуванню залізородних матеріалів. На рис. 1 наведена залежність кута нахилу і швидкості обертання тарілки від її діаметра. Графік побудовано з використанням методу екстраполяції даних [2].

Як видно з рисунка, при збільшенні числа обертів тарілки кут її нахилу повинен збільшуватися. Згідно з графіком для наших умов при швидкості заводської тарілки 30 об./хв кут нахилу повинен бути 50–55°. Слід відзначити, що нахил тарілки залежить і від насипної щільності матеріалу, об'єму завантаження гранулятора та ін. Визначена насипна щільність пилу з ПФК становила $\gamma_{\text{нас.}} = 0,65 \text{ г/см}^3$.

Як відомо з теорії і практики згрудкування залізородних матеріалів, об'єм завантаженого в гранулятор матеріалу повинен становити 15 %. Проведені нами розрахунки показують, що в гранулятор діаметром 0,7 м необхідно завантажувати біля 8,6 кг матеріалу.

Для досягнення найбільшої продуктивності згідно з графіком (див. верхню пунктирну лінію) число обертів тарілки діамет-

ром $d = 0,7 \text{ м}$ повинно становити біля 40 об./хв при нахилу тарілки під кутом 70°. Для зміни числа обертів тарілкового гранулятора, який використовувався нами, передбачено застосування частотного перетворювача типу FK-S500. Встановлено, що процес утворення котунів залежить від вихідної вологості шихти і інтенсивності подачі вологи у шихту. Було досліджено два способи накочування шихти: *сухий* і *мокрый*.

При сухому накочуванні (коли в гранулятор подається шихта з вологістю, меншою за кінцеву) краплини води за рахунок капілярних сил розповсюджуються відразу на всі боки і заповнюють пори між окремими частинками. Граничний розмір грудки, що утворюється, прямо пропорційний розміру краплі води і зворотно пропорційний пористості шару матеріалу. Вода практично перес-

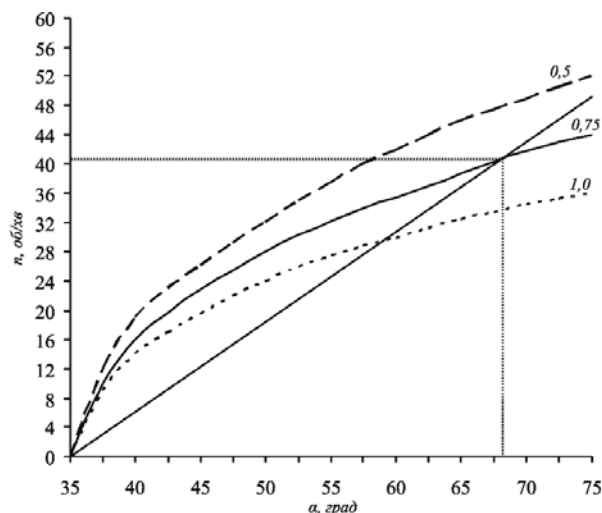


Рис. 1. Визначення кута нахилу та швидкості обертів тарілки грануляторів з різними діаметрами (цифри на кривих означають діаметр тарілки)

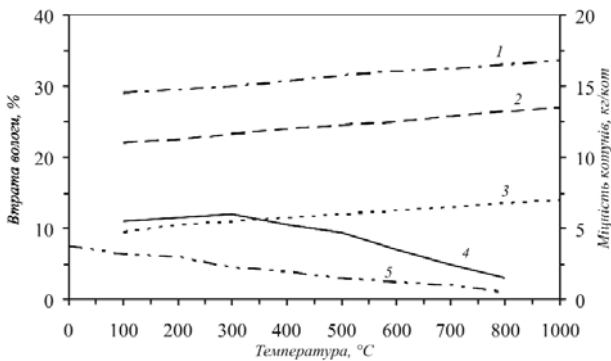


Рис. 2. Залежність втрат вологи (1, 2, 3) та міцності котунів (4, 5) від температури сушіння (випалу): 1 – котуни без в'язучого елемента; 2, 3 – котуни з 10 % цементу; 3 – котуни після попередньої сушки (8 діб) на повітрі; 4 – котуни з 10 % цементу; 5 – котуни з 5 % цементу.

тає поширюватись через 30 с. Вочевидь розмір грудок визначається в першу чергу розміром краплин води, які попадають в шар матеріалу.

При мокрому накочуванні (коли в гранулятор подають матеріал з вологістю, більшою за оптимальну, та деяку кількість сухого матеріалу) зародкові центри для накочування утворюються із частинок вологого матеріалу. У подальшому грудочки, які утворились у грануляторі в результаті багатьох зсіпань і ударів об нерухомий шар матеріалу, ущільнюються. При цьому надлишкова волога видавлюється на поверхню грудки, в результаті чого стає можливим подальше приєднання до такої грудки сухих частинок матеріалу.

Експериментально встановлено, що при обкочуванні шихти з пилу із ПФК найбільш раціональним є режим подачі води в два етапи. Більшу частину води слід подавати в шар сухих матеріалів для утворення "зародків", а меншу – на дільницю пересипу крупних грудок.

Необхідно зазначити, що у такому випадку котуни вже не мають однорідної структури, а складаються з окремих шарів, які можуть відрізнятися за властивостями. Встановлено,

що різний режим подачі води у шар шихти треба використовувати залежно від завданого розміру котунів, які потрібно отримувати для конкретних умов їх використання.

Як показали експериментальні плавки, проведені у ФТМС при використанні котунів різних розмірів, найбільш придатними з точки зору їх плавлення та засвоєння є котуни діаметром 8–15 мм. У ході наших досліджень було встановлено, що такий розмір котунів можна отримувати при розпиленні води на шихту. Збільшення струменя води веде до збільшення розміру котунів.

Як відомо з практики плавлення шихтових матеріалів в руднотермічній печі (а також при обробці феронікелем), необхідно їх піддавати прожарюванню для зневоднення [3]. Для визначення раціональної температури прожарювання котунів були проведені дослідження по їх сушінню і випалу при температурах від 110 до 1 000 °С. Результати досліджень приведено на рис. 2. Як видно з рисунка, з підвищенням температури сушіння і випалу кількість вологи поступово зменшується. Залежності мають пряmlinійний характер як для котунів без цементу, так і з цементом (5 і 10 %). При цьому котуни без цементу втрачають вологу з однаковою інтенсивністю, про що свідчать кути нахилу прямих 1, 2 і 3.

Необхідно зазначити, що вологість котунів без цементу і з цементом (5 і 10 %) після сушіння (твердіння) їх на повітрі була різною. Найбільшу кількість вологи при твердінні на повітрі втратили котуни без в'язучого елемента, а найменшу – з 10 % цементу. Це пояснюється витратою вологи в процесі гідратації цементу з утворенням складних хімічних сполук.

На рис. 2 наведена також залежність міцності котунів від температури випалу (криві 4, 5): з підвищенням температури міцність котунів зменшується. Цей факт суперечить даним щодо випалу залізородних концент-

ратів, які свідчать про неперервне збільшення міцності котунів з ростом температури. Зменшення міцності котунів у нашому випадку свідчить про зміну об'єму котунів в процесі їх нагрівання, що приводить до їх руйнування. Це підтверджується тріщинами в котунах після випалу до 1 000 °С. Однак з результатів окремих дослідів при температурі випалу котунів до 1 250–1 300 °С випливає, що їх міцність зростає в кілька разів (до 180 кг/кот.) Це свідчить про утворення рідкої фази в котунах і подальшого склеювання їхніх часток при твердінні (зниження температури) по аналогії з випалом залізородних котунів. Такі котуни придатні для використання в шахтних печах.

З результатів досліджень залежності вологості та міцності котунів з пилу із ПФК від тривалості і температури сушіння і випалу можна зробити такі висновки:

1. Котуни, отримані без в'язучого матеріалу, втрачають вологу в період сушіння більш інтенсивно, ніж котуни з цементом. Цей факт пояснюється витратою вологи на гідратацію цементу.
2. Міцність котунів з цементом зростає по мірі збільшення тривалості сушіння.
3. Із збільшенням температури сушіння і випалу котунів (110–1 000 °С) втрата вологи збільшується. Залежність носить прямолінійний характер. Збільшення втрат вологи при високих температурах пояснюється виділенням зв'язаної вологи (кристалогідратної).
4. Міцність котунів по мірі підвищення температур сушіння і випалу зменшується. Цей факт можна пояснити термічною дисоціацією гідратів, збільшенням об'єму котунів і їх знеміцненням. Це свідчить про недоцільність випалу котунів на цементній зв'язці при температурах до 1 000 °С. Подальший випал котунів при 1 250–1 300 °С приводить до зростання їх міцності в декілька разів.

4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПО ПЕРЕРОБЦІ ПИЛУ ШЛЯХОМ ОБРОБКИ РІДКИМ ЧОРНИМ ФЕРОНІКЕЛЕМ

Була проведена обробка попередньо згрудкованого пилу в лабораторній високочастотній індукційній печі ІСТ-016 ємністю 150 кг. Переливання рідкого феронікелю проводилося в ківш ємністю 50 кг. Плавці передувала підготовка металеві шихти та підготовка пилу феронікелевих відходів.

Підготовка металеві шихти включала:

- розрахунок складу шихти для одержання хімічного складу металевого розплаву до необхідних параметрів;
- часткове подрібнення чорного феронікелю;
- підбір вагових доз шихти.

Підготовка пилу складалася з:

- попереднього згрудкування пилу з різним вмістом в'язучого матеріалу та різними розмірами котунів;
- сушки та попереднього прожарювання котунів при температурі 250–300 °С;
- сортування грудок за складом (вмістом цементу) та розмірами.

Для видалення сконденсованої вологи, яка утворювалася під час тривалого зберігання шихти, проводилася витримка котунів протягом 2–3 хв на дні розігрітого ковша та сушка газовим пальником для попередження викидів рідкого металу.

Безпосередньо плавка складалася з двох етапів – розплав шихти, корекція хімічного складу та його фіксація. Хім. склад: Fe-осн.; 2,8 % – С; 5,5 % – Ni; 8,5 % – Si. Основний етап – 9 переливів рідкого феронікелю з однаковою послідовністю.

Черговість операцій дотримувалася впродовж проведення експерименту. Котуни в ківш подавалися без добавки вуглевмісних матеріалів. Під час 5-го переливання в піч було підшихтовано 20 кг чушкових чавунів, що збільшило час витримки металу в печі на 10–12 хв.

Спостереження, зафіксовані під час проведення плавки:

- в дослідах № 1 та № 2 великі котуни діаметром більше 15 мм погано розчинялися в чорновому феронікелі, зав'язали в шлаку (не розплавлялися), тому були виключені з експерименту і замінені;
- досліди продовжувалися з котунами малими (до 10 мм діаметром) та середніми (діаметром 10–15 мм);
- вплив вмісту цементу на розчинність котунів не був виявлений, потрібне вивчення можливого впливу цього факту на хімічний склад та засвоєння Ni металами при отриманні повного хімічного аналізу;
- очевидним є краще розчинення (розрідження) шлаку на поверхні металу в ковші при збільшенні температури металу;
- зафіксоване більш інтенсивне кипіння ванни металу в ковші після 5-го досліду (що можна пояснити доданням в метал вуглецю з підшихтовкою).

Всі параметри експерименту при плавці фіксувалися і наведені в табл. 3.

В індукційній печі було розплавлено 151 кг чорнового феронікелю з вмістом Ni 5,5 %. За 8 переливів було оброблено 20 кг попередньо висушених котунів. Вміст Ni в

одержаному металі склав 6,3 %. В результаті плавки утворилося 28 кг шлаку.

Одержаний шлак було переплавлено в електрошлаковій тигельній печі УШ-159А. Отриманий метал у кількості 7 кг містить 14,7 % або 1,029 кг Ni. Беручи до уваги вихідний вміст Ni – $5,5/14,7 = 37,4\%$, маса вилученого Ni склала $1,029 \text{ кг} - 37,4\% = 0,644 \text{ кг}$. Тоді вилучення від маси грудок: $(0,644 \text{ кг} / 20 \text{ кг}) \cdot 100 = 3,22\%$. Враховуючи 30 % домішок (20 % вологи, 10 % цементу) вилучення Ni складає $(0,644 \text{ кг} / 26 \text{ кг}) \cdot 100 = 2,48\%$. Отже, реальний коефіцієнт вилучення Ni дуже наближений до максимального.

Розрахунок потреб тепла при переплаві котунів шляхом зливки їх на дно ковша.

Потреба тепла для розплаву шихти чорнового феронікелю:

a) нагрівання шихти від 20 до 1 400 °С (приблизної температури сплаву):

$$Q_{\text{ш}} = m \cdot c (t_1 - t_2) = 150 \times 0,572 (1\,400 - 20) = 118\,400 \text{ кДж},$$

де m – вага шихти в кг, c – середня теплоємність шихти в кДж / кг · °С,

t_1, t_2 – кінцева та початкова температури шихти в °С ;

б) теплота плавлення шихти:

$$Q_{\text{пл}} = m \cdot g = 150 \times 282 = 42\,300 \text{ кДж},$$

Таблиця 3. Параметри експерименту

№ пор.	Грудки			Метал		Примітки
	розмір	% в'язучого матеріалу (цемент)	вага засипки, кг	$T, ^\circ\text{C}$	Витримка в ковші, хв	
1	великі (>15 мм)	10	3	1 470	3	Підшихтовка чорновим феронікелем
2	–"–	10	3	1 500	2,5	
3	малі (до 10 мм)	10	3	1 548	2	
4	–"–	10	3	1 548	2	
5	–"–	5	5	1 500	2,5	
6	–"–	5	3	1 525	2,2	
7	–"–	5	3	1 500	2,5	
8	середні (10–15мм)	5	3	1 515	2,3	
9	–"–	1/2 – 5, 1/2 – 10	3	1 534	2,1	

де g – теплота плавлення шихти кДж/кг;

в) теплота перегрівання розплаву:

$$Q_{\text{пер}} = m \cdot c_p (t_1 - t_2) = 150 \times 0,2 (1550 - 1400) = 4500 \text{ кДж};$$

з) сумарне тепло, затрачене на розплав:

$$Q_{\Sigma} = Q_{\text{пл}} + Q_{\text{пл}} + Q_{\text{пер}} = 118400 + 42300 + 4500 = 165200 \text{ кДж}.$$

Оскільки КПД електропечей в середньому становить 70 %, то витрати тепла будуть дорівнювати 236 000 кДж.

Втрати тепла при переливі металу в ківш:

$$Q_{\text{ківш}} = m \cdot c_{\text{вт}} \cdot \Delta t = 150 \times 0,2 \times 35 = 1050 \text{ кДж},$$

де Δt – температура, яку втрачає метал в ковші вагою 50 кг [4].

При 9-ти переливах втрати будуть $1\ 050 \times 9 = 9\ 450$ кДж. Це тепло потрібно додати металу при нагріванні його в печі до $1\ 450$ °С і втрати будуть дорівнювати 18 900 кДж.

Потреба тепла на нагрівання та виплаву котунів:

$$Q_{1\text{ок}} = m \cdot c_{\text{тв}} \cdot \Delta t = 3 \times 0,2 \times 1300 = 780 \text{ кДж},$$

$$Q_{2\text{ок}} = m \cdot g = 3 \times 300 = 900 \text{ кДж},$$

$$Q_{3\text{ок}} = m \cdot c_{\text{ж}} \cdot \Delta t = 3 \times 0,2 \times 250 = 375 \text{ кДж},$$

$$Q_{\Sigma} = 780 + 900 + 375 = 1\ 935 \text{ кДж}.$$

При КПД печі 70 % це складе $1\ 935 : 0,7 = 2\ 765$ кДж.

При 9-ти кратному розплавленні грудок витрати складуть $2\ 765 \times 9 = 24\ 885$ кДж.

Сумарні витрати складуть $18\ 900 + 24\ 880 = 43\ 780$ кДж.

В результаті одержуємо:

$$\text{корисне тепло } Q_{\text{кор}} = 236\ 000 \text{ кДж};$$

$$\text{втрачене тепло } Q_{\text{втр}} = 43\ 780 \text{ кДж}.$$

Тобто, втрати тепла складуть $43\ 780 / 236\ 000 = 18,5$ %.

5. ЕКОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ ЗАПРОПОНОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПИЛУ, ЩО МІСТИТЬ ХРОМ ТА НІКЕЛЬ

Небажані екологічні наслідки розроблюваної технології полягають в утворенні окису вуглецю та оксидів азоту в газовій фазі під час

процесу обробки грудок рідким чорновим феронікелем. Для оцінки концентрацій зазначених речовин була використана програма GaS [5].

Програма GaS зорієнтована, головним чином, на аналіз процесів хіміко-термічної обробки твердих матеріалів в газоподібних сумішах включно з процесами збагачення руд чи відходів металургійної промисловості.

Важливою ланкою таких процесів є перенесення хімічних елементів (кисню, вуглецю тощо) між газовою сумішшю і матеріалом. Властивості газової суміші в процесі перенесення порцій певного хімічного елементу між нею і матеріалом змінюють шляхом зміни складу, температури чи тиску суміші.

Впродовж звітного періоду програма GaS була модифікована таким чином, щоб врахувати потреби проекту (в першу чергу йдеться про створення можливості заводити певного типу термодинамічну інформацію про розплави)

Зокрема, були виконані розрахунки для випадку розплаву Fe–Ni–Si–C ($T = 1\ 600$ °С, $p = 1$ бар, $w_{\text{Si}} = 3$ %, $w_{\text{Ni}} = 10$ %). Ми припустили, що в результаті взаємодії вуглецю з киснем, який присутній у металі, концентрації w_{C} і w_{O} в розплаві зменшилися, а безпосередньо над розплавом (в прошарку шлаку) утворився газоподібний розчин сполук вуглецю, кисню і азоту (за нашим припущенням, $[\text{N}]/[\text{O}] = 1:1$ моль/моль; в зазначений газовий шар кисень потрапляє як з розплаву, так і з повітря, а азот – лише з повітря). Результати розрахунків (їх наведено в табл. 3) свідчать про те, що газова суміш складається з трьох компонентів: CO, N₂ і CO₂ (концентрації подані в об.%). Можна також зробити висновок про слабку залежність складу газової суміші від залишкової концентрації вуглецю в розплаві (табл. 4).

Після розчинення газової суміші, що утворилася біля поверхні розплаву у повітрі з

Таблиця 4. Залежність складу газової суміші O–C–N ($T = 1\ 600\ ^\circ\text{C}$, $p = 1\ \text{бар}$, $[\text{O}]/[\text{N}] = 1:1$ моль/моль) біля поверхні розплаву Fe–Ni–Si–C ($w_{\text{Si}} = 3\ \%$, $w_{\text{Ni}} = 10\ \%$) від концентрації вуглецю w_{C}

w_{C}	0,01	0,51	1,01	1,51	2,01
w_{CO}	66,02	66,65	66,66	66,66	66,66
w_{CO_2}	0,48	0,01	0,01	0	0
w_{NO}	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$5,03 \cdot 10^{-8}$	$2,79 \cdot 10^{-8}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	$1,68 \cdot 10^{-8}$
w_{NO_2}	$3,44 \cdot 10^{-14}$	$1,62 \cdot 10^{-17}$	$4,97 \cdot 10^{-18}$	$2,67 \cdot 10^{-18}$	$1,81 \cdot 10^{-18}$
$w_{\text{N}_2\text{O}}$	$8,69 \cdot 10^{-11}$	$1,88 \cdot 10^{-12}$	$1,04 \cdot 10^{-12}$	$7,63 \cdot 10^{-13}$	$6,28 \cdot 10^{-13}$

меншим значенням температури, CO взаємодіє з киснем, завдяки чому його концентрація суттєво зменшується. Так, якщо доля CO + CO₂ в суміші з повітрям складає 0,24 при $T = 1\ 200\ ^\circ\text{C}$, то розрахунок дає такий склад: $w_{\text{CO}} = 1,90 \cdot 10^{-4}$, $w_{\text{CO}_2} = 20,47$, $w_{\text{NO}} = 0,07$, $w_{\text{NO}_2} = 3,34 \cdot 10^{-4}$. При більшому розчиненні (доля CO + CO₂ в суміші з повітрям складає 0,03) і меншому значенні температури ($T = 800\ ^\circ\text{C}$) концентрації шкідливих речовин зменшуються: $w_{\text{CO}} = 3,82 \cdot 10^{-9}$, $w_{\text{CO}_2} = 2,79$, $w_{\text{NO}} = 0,01$, $w_{\text{N}_2\text{O}} = 2,11 \cdot 10^{-4}$. Виявлена тенденція вказує на можливість зменшення концентрації шкідливих речовин шляхом відповідної організації процесу.

6. ВИСНОВКИ

1. Проведені масштабні дослідження, метою яких була розробка технологій згрудкування пилоподібних матеріалів, які містять нікель, без попереднього випалу котунів.
2. Визначені і опрацьовані раціональні параметри та режими накочування шихти з пилу із ПФК в різних умовах.
3. В результаті досліджень встановлено, що найбільш ефективним гранулятором для згрудкування шихти з пилу із ПФК є тарілковий гранулятор. Найбільш ефективним в'язучим матеріалом для отримання котунів необхідної міцності є

портландцемент. Розрахунками визначені раціональні швидкості обертів і кут нахилу тарілки при згрудкуванні шихти на тарілковому грануляторі.

4. Встановлені залежності втрат вологи в котунах і їх міцності від терміну сушіння на повітрі і від температури обпалювання. Для достатньо повної гідратації цементу і високої міцності котунів їх необхідно витримувати на повітрі не менше 3–14 діб в залежності від температури і вологості повітря. Випалювання котунів при температурах до $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ є недоцільним, оскільки приводить до зменшення їх міцності. Доцільним є випалювання до $350\text{--}500\ ^\circ\text{C}$.
5. Виготовлено декілька партій котунів для проведення експериментальних плавок в електропечах ФТІМС.
6. Розроблені технологічні режими одержання з нікельвмісного пилу (відходів виробництва ПФК) брикетів з міцністними властивостями, які дають можливість використовувати їх як у процесах обробки рідким чорновим феронікелем, так і при випалюванні в обертвовій печі разом з кусковою рудою.
7. Показано, що добавка до нікельвмісного пилу 20 % вуглецевого відновника (коксового дріб'язку) суттєво не впливає на міцністні властивості брикетів і може бути використана для підвищення здат-

ності брикетів до відновлення при технологічній переробці..

8. Обробка котунів чорновим феронікелем з подальшою переплавою напівпродукту показала дуже високий коефіцієнт вилучення Ні, якого не можна досягти будь-яким іншим методом.
9. За допомогою модифікованої програми GaS зроблено термохімічний аналіз процесу. Результати аналізу вказали на шлях зменшення концентрацій оксидів вуглецю та азоту у викидних газах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лотош В. Є., Окунев В. Н. Безобжиговое окускование руд и концентратов. // – М.: Наука, 1990. – 216 с.
2. Коротич В. И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. // – М.: Металлургия, 1966. – 151 с.
3. Пименов Л. И., Михайлов В. И. Переработка окисленных никелевых руд. // – М.: Металлургия, 1972. – 332 с.
4. Головін С. Я. Короткий довідник ливарника. // – М.–Л.: Машгіз, 1950. – 205 с.
5. Бондаренко Б. І., Безуглий В. К. Потенціали компонентів фізико-хімічних систем. // – К.: Академперіодика, 2002. – 125 с.

Б. И. Бондаренко, В. М. Соколов, В. П. Якубовский, Г. Д. Юрченко, В. К. Безуглый, В. Л. Головченко. УТИЛИЗАЦИЯ ХРОМНИКЕЛЕВЫХ ОТХОДОВ – ПУТЬ К БЕЗОПАСНОСТИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.

Аннотация: Изучались условия образования и свойства пылевидных отходов металлургической и химической промышленности, содержащих никель. Дана оценка экологического влияния пирометаллургической переработки таких отходов и определены пути его ликвидации. Приведены различные методы окускования пыли с получением окатышей. Проведен термохимический анализ процесса с использованием программы математического моделирования GaS. Указан путь уменьшения концентраций окислов углерода и азота в отходящих газах.

Ключевые слова: пылевидные никельсодержащие отходы, окатыши, ферроникель, пирометаллургическая обработка.

B. I. Bondarenko, V. M. Sokolov, V. P. Yakubovsky, G. D. Yurchenko, V. K. Bezugly, V. L. Golovchenko. UTILIZATION OF Ni–Cr–CONTAINING WASTES IS THE WAY TO ENVIRONMENT SAFETY.

Abstract: The conditions of formation and properties of dust-like (fines) Ni-containing wastes of the metallurgical and chemical production had been studied. An evaluation of the ecological influence of such wastes pyrometallurgical recycling is given and the ways of its elimination are ascertained. The different methods of the dust agglomeration for the pellet production had been described. The thermo-chemical analyses of the wastes' utilization process had been carried out with using of the GAS software for evaluation of the elaborated technology influence on environment. The ways for the decreasing of carbon and nitrogen oxides concentration in effluent gases are pointed out.

Keywords: fines of Ni-containing wastes, pellet, ferronickel, pyrometallurgical processing.

Надійшла до редакції 02.04.07
